

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : June 23, 2000

Application Number : Japanese Patent Application  
No. 2000-188728

Applicant(s) : President of TOHOKU UNIVERSITY

Certified on December 15, 2000

Commissioner,  
Patent Office Kozo OIKAWA (Sealed)

Certification No. 2000-3103704

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 6月23日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-188728

出 願 人  
Applicant(s): 東北大学長

2000年12月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3103704

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P009

【提出日】 平成12年 6月23日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01J 21/00

【発明の名称】 触媒活性評価装置

【請求項の数】 1

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区八木山弥生町 1 8 - 1 5

    【氏名】 山田 宗慶

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山 6 - 5 - 1 3 - 3 0 3

    【氏名】 小俣 光司

【特許出願人】

    【識別番号】 391012394

    【氏名又は名称】 東北大学長 阿部 博之

【代理人】

    【識別番号】 100059258

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【選任した代理人】

    【識別番号】 100072051

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

    【識別番号】 100098383

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 杉村 純子

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711018

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒活性評価装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応ガス導入部と、反応ガス導入部を介して導入される反応ガスの流量を制御する反応容器入口ガス制御部、反応ガスが導入される反応容器、触媒反応ガス導出部と、反応容器から触媒反応ガス導出部に導出される触媒反応ガスの流量を制御する反応容器出口ガス制御部と、触媒反応生成物の同定を行う触媒反応生成物検出部よりなる触媒活性評価装置であって、該反応容器は圧力調節可能な耐圧式で、かつ多数の触媒サンプルを内部に設置するステンレス製容器本体と、触媒の温度を均一に加熱する加熱部からなり、反応ガスは各触媒サンプルを通される間に触媒反応を受けるようにされ、該触媒反応ガス導出部は各触媒サンプルから触媒反応ガスをそれぞれ導出するラインからなり、該反応出口ガス制御部は各触媒サンプルから該ラインを介して導出される反応生成ガスのガス流速を一定に保つガス流速制御器と多数のラインのうち一つのラインだけを生成物検出部へ導通させる切替部よりなる触媒活性評価装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複数の触媒の反応活性を効率良く測定するための触媒活性評価装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

触媒は多様な化学プロセスで用いられており、該プロセスの優劣を決めてしまうため種々の方法により最適化が行われる。その際、従来の触媒評価装置では単一の触媒を一つずつしか評価できなかったために最適化には多大の時間を要した。

このような問題点を解決するためにB.Jandeleit, Angew.Chem.Int.Ed., vol. 38, pp2494-2532, 1999に見られるように、多数の触媒の評価を同時に行うことができるよう、種々の試みが行われている。これらの装置によれば、多数の触媒の評価を行うことはできるが、触媒の活性を測定する際の、温度、圧力、ガス流速と

いった条件が、実際に触媒が使用される条件と大幅に異なってしまうという問題点がある。そのため、最適と判断された触媒はあくまで最適触媒候補にしかすぎず、実際の反応条件下で再度試験を行わなくてはならなかった。

#### 【 0 0 0 3 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、実際のプロセスで使用されるのと同じ条件(温度、圧力、ガス流速)で複数の触媒の反応活性を同時に評価し触媒活性を効率良く測定することを可能とする触媒活性評価装置を提供することを目的とする。複数の触媒を同時に評価することによって、適正な触媒の探索、触媒の最適化といった作業の効率の向上を図れる。

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の触媒活性評価装置は、反応ガス導入部と、反応ガス導入部を介して導入される反応ガスの流量を制御する反応容器入口ガス制御部、反応ガスが導入される反応容器、触媒反応ガス導出部と、反応容器から触媒反応ガス導出部に導出される触媒反応ガスの流量を制御する反応容器出口ガス制御部と、触媒反応生成物の同定を行う触媒反応生成物検出部よりなる触媒活性評価装置であって、該反応容器は圧力が調節可能な耐圧式で、多数の触媒サンプルを内部に設置するステンレス製容器本体と、触媒の温度を均一に加熱する加熱部からなり、反応ガスは各触媒サンプルを通される間に触媒反応を受けるようにされ、該触媒反応ガス導出部は各触媒サンプルから触媒反応ガスをそれぞれ導出するラインからなり、該反応出口ガス制御部は各触媒サンプルから該ラインを介して導出される反応生成ガスのガス流速を一定に保つガス流速制御器と多数のラインのうち一つのラインだけを生成物検出部へ導通させる切替部よりなることを特徴とする。

#### 【 0 0 0 5 】

本発明によれば、多数の触媒を単一の反応容器中に設置しているので該多数の触媒をほぼ同一の反応条件に保て、また反応容器中の温度、圧力及びガス流量をそれぞれ独立に制御可能となっているので、それらを実施の触媒使用条件に設定することが可能である。また、触媒反応出口ガス制御部のガス流速制御器によっ

て各触媒サンプルから該ラインを介して導出される反応生成ガスのガス流速を一定に保つことができ、かつ切替部によって多数のラインのうち一つのラインだけを順次生成物検出部へ導通させる。したがって、同一触媒反応条件化にある多数の触媒からの触媒反応ガス中の反応生成物を順次精度良く検出することができる。

#### 【0006】

なお、反応ガス導入部は、触媒反応に複数のガスが用いられる場合には複数の反応ガス導入部からなり、反応ガス容器入口ガス制御部は複数の反応ガス導入部の各々の反応ガス導入部を独立的にあるいは関連付けて制御する。このような反応容器ガス導入部及び反応容器入口ガス制御部とは従来用いられているものを使用することができる。

#### 【0007】

反応容器としては、加熱加圧可能な従来のオートクレーブ反応容器を用いることができる。各触媒はセルに入れて反応容器中に設置することもできる。また、触媒（及びセル）をアルミニウム等の熱伝導率の高い金属製の均熱ブロックを介する加熱手段によって加熱することもできる。この場合、触媒（あるいは触媒を入れたセル）を均熱ブロック上、中あるいは近傍に設置することができる。本発明では、「多数」の触媒とは、当該触媒の最適化評価に必要な充分な数の触媒数を意味する。

#### 【0008】

触媒反応生成ガスの流速制御手段としては、キャピラリー部を用いてそのガス流速を一定に制御することもできる。また、切替部としてはバルブアレイ切替機構を用いることができる。

#### 【0009】

#### 【実施の態様】

以下に、本発明の触媒活性評価装置の一実施態様を図面を参照して更に詳細に説明する。

図1において、本実施態様の触媒活性評価装置は、反応ガス導入部1と、反応ガス導入部を介して導入される反応ガスの流量を制御する反応容器入口ガス制御

部 2、反応ガスが導入される反応容器 3、反応容器 3 からの触媒反応ガスを導出する触媒反応ガス導出部 4 と、反応容器 3 から触媒反応ガス導出部 4 に導出される触媒反応ガスの流量を制御する反応容器出口ガス制御部 5 と、触媒反応生成物の同定を行う触媒反応生成物検出部 6 よりなる。反応容器 3 は耐圧式ステンレス製容器本体 8 と、容器本体 8 内に設けた触媒の温度を均一に加熱する均熱ブロック 9 と、カートリッジ式のヒータ 1 0 が複数個設けられている。該多数の触媒サンプル（図示せず）がセル 1 1 内に充填され、セル 1 1 は均熱ブロック 9 に設けた貫通口に緊密に配置され、内部に触媒が設置されている。触媒反応ガス導出部は各触媒サンプルから触媒反応ガスを反応容器からそれぞれ導出するライン 1 2 からなり、本実施例ではライン 1 2 の一端は対応するセル下端部に接続され、他端部は反応容器出口ガス制御部 5 に接続されている。反応容器出口ガス制御部 5 は、反応生成ガスのガス流速を一定に保つガス流速制御器としてのキャピラリー部 1 3 と多数のラインのうち一つのラインだけを生成物検出部へ導通させる切替部としてのバルブアレイ切替機構 1 4 とからなる。

#### 【0 0 1 0】

反応ガスは、反応ガス導入部 1 を介してオートクレーブ型反応容器内に導入された後各触媒サンプルを通される間に触媒反応を受け、触媒反応ガスはラインを介して導出される。該反応出口ガス制御部は各触媒サンプルから該ラインを介して導出されると多数のラインのうち一つのラインだけを生成物検出部へ導通させる切替部より触媒反応生成物検出部 6 に導かれる。触媒反応生成物検出部としては、従来の装置を用いることができる。

#### 【0 0 1 1】

#### 【実施例】

以下に、種々の割合の銅とマンガンの複合酸化物について、触媒活性を 5 2 3 K、1 MPa の条件下で測定した実験例について述べる。

#### （1）反応容器および触媒反応条件

反応は固定床流通式反応装置により行った。反応容器には内径 1 5 0 mm、内容積 2. 8 リットルである図 1 に示す低圧オートクレーブ（東栄科学産業製）を使用した。



## 【0012】

触媒セルとして12個の高圧継手（スウェジロック製、SS-100-R-4，1/16インチ用スウェジロック継手-1/4パイプ）をそのまま使用した。各高圧継手は、図1に示すように、上部に位置する1/4インチ外径のパイプと下部に位置する外径1/16インチパイプ用のスウェジロック継手とからなり、スウェジロックの下方にナットが螺合している。1/4インチサイズのパイプのパイプのなかに触媒が充填されている。1/4インチパイプ側を解放のまま上向きにしてアルミニウムブロック（縦77mm、横116mm、高さ41mm）に挿入し、オートクレープの底に設置した。加熱はオートクレープ底部の外側より6本のカートリッジヒーターにて行った。このような組み合わせ構成により、触媒セル相互の温度差を2K以下とすることができた。

## 【0013】

約80mgの触媒を高圧継手の1/4パイプ側へ充填した。原料ガスは触媒容器の1/4インチパイプ側から12個の容器全てに同時に供給され、触媒層からの反応ガスは、別々に1/16インチチューブを通してオートクレープ側面のガスポートから外部へ接続した。これはオートクレープ外部で各々3方バルブへ接続され、このバルブの操作により12ラインのうち1ラインだけが、内径0.1mm、長さ10mのSUS製キャピラリーを経由して、減圧・流量調整の後、ガス分析装置へ導かれ、残りの11ラインは背圧弁へと導かれた。これにより、分析時に触媒層における反応ガスの空間速度を統一すると同時に、触媒層の圧力を一定に保った。反応ガスは、 $H_2/CO/CO_2/N_2 = 60/30/5/5$ の組成のガスを用いた。1MPaにて反応を行い、各触媒層における反応ガスは、 $W/F$ （触媒重量（g）と供給ガス速度（mol/h）の比）として約 $4\text{ g} \cdot \text{h} / \text{mol}$ （ $20\text{ mol} / \text{Cu-Mn-mol} / \text{h}$ ）とした。分析はGC（島津製作所，GC-3BT，TCD，活性炭カラム）により行い、窒素に対するCO，CO<sub>2</sub>の比の変化から転化率を求めた。主生成物はメタノールであり，他にごく少量のメタンが生成した。

## 【0014】

## (2) 触媒

触媒は、シュウ酸エタノール法により調製した。すなわち、 $0.18\text{ mol/L}$ の硝酸銅(①①)エタノール溶液、硝酸マンガン(①①)エタノール溶液を合計 $6\text{ ml}$ となるように割合を変えて $12$ 本の試験管(外径 $12\text{ mm}$ )中で混合し、攪拌中、 $1.1\text{ mol/L}$ のシュウ酸エタノール溶液 $2\text{ ml}$ を混合してシュウ酸塩として共沈させた。その後、遠心分離、エタノール溶媒留去後、 $393\text{ K}$ にて乾燥、 $623\text{ K}$ にて焼成して酸化物を得た。これを反応ガス中、 $523\text{ K}$ まで昇温・還元して反応に用いた。他に参照として銅亜鉛触媒(MDC-3, 東洋シーシーアイ)を用いた。

【0015】

### (3) 実験

図2に、MDC-3を充填した各触媒層における $W/F$ を示す。ブランク箇所は未反応ガス組成のモニターを行ったことを示す。流速は、キャピラリーにおける抵抗が大きいため、差圧だけ( $9\text{ MPa}$ )で決定されるため、一定となった。流速は触媒粉の密度などが異なるものを用いても一定であった。

【0016】

$11$ 個の触媒セルに充填したMDC-3の活性を示す(図3)。ブランク箇所は未反応ガス組成のモニターを行ったことを示す。反応温度は $523\text{ K}$ である。STY(空時収率)の違いは、転化率として $\pm 0.1\%$ 程度の範囲に入っており、触媒セルの設置場所による温度、 $W/F$ の違いが事実上ないことを示している。

【0017】

次に、種々の $\text{Cu}/\text{Mn}$ 比の触媒を $11$ 個の触媒セルに充填して、 $523\text{ K}$ にて活性を測定した。前処理終了後 $1\text{ MPa}$ まで昇圧し、まず特定の触媒の活性だけを測定した。2時間後に活性が定常となったあとは、次々に対象を変えて活性測定を行った。最後にもとの触媒の活性を再度測定したところほぼ同じであったことから、この間の活性劣化はないと考えられる。反応時間はおよそ $10$ 時間であった。その結果を $\text{Cu}$ の含有量に対して表示したのが図4である(黒丸)。

【0018】

通常の固定床流通式反応装置による結果も併せて示した(黒三角)。 $\text{Cu}/\text{M}$

$n = 1 / 1$ の時に、最大の活性を示し、また、同じ組成の触媒については、両者は同じ活性を示した。これは、試験管による調製および本反応容器による活性試験の結果が、通常の触媒調製と活性試験による結果とデータの品質において変わりなく、前者で後者を代替可能であることを示している。また、CuリッチおよびMnリッチ領域で活性が高めになる傾向が認められた。これは、Cu/Mn比を細かく変化させることにより初めて見出し得る現象であり、通常の方法では時間の関係で見落としている現象を本発明の触媒活性評価装置で見い出すことが可能なことを示している。

#### 【0019】

以上、本発明の触媒活性評価装置により、多くの触媒の活性を一度に評価できることが示された。本実施例を例にとると、通常の固定床流通式反応装置を用いた場合、触媒の前処理、分析機器の安定時間も含めたサンプルの評価時間は1ライン、1サンプル当たり約10時間であり、例えば、図4の結果を導くには、通常2週間程度を要するところ、本触媒活性評価装置では1日で評価を終えている。また、本触媒活性評価装置では、活性試験の条件も通常の固定床流通式反応装置を用いる場合と同じ取扱いが可能であり、データの再現性も良好で、触媒のスクリーニング効率の向上に寄与する。触媒容器の増設、1容器あたりの分析時間の短縮を計ることにより、効率をさらに高めることも可能である。

#### 【0020】

##### 実施例2

銅と亜鉛とアルミニウムの三つの酸化物からなる触媒の活性を523K、1MPaの条件下で測定した結果を図5に示す。実施例2は実施例1とほぼ同様に行った。触媒は実施例1とほぼ同じとしたが、具体的には以下の通りである。

触媒は、シュウ酸エタノール法により調製した。すなわち、1mol/Lの硝酸銅(①①)エタノール溶液、硝酸亜鉛(①①)エタノール溶液を合計1.1mlとなるように割合を変えて12本の試験管(外径12mm)中で混合し、攪拌中、1.8mol/Lのシュウ酸エタノール溶液0.7mlを混合してシュウ酸塩として共沈させた。そこへ1mol/Lの硝酸アルミニウム(①①①)エタノール溶液を0.013~0.054ml加え、その後、遠心分離、エタノール溶媒留去

後、393 Kにて乾燥、623 Kにて焼成して酸化物を得た。これを反応ガス中、523 Kまで昇温・還元して反応に用いた。

#### 【0021】

通常十日以上を要する、広範に組成を変えた触媒の活性評価を一日の活性評価で検討しており、従来法では見落としていた図5に○部分で示す領域に高活性な組成を見い出すことができた。従来はアルミニウムのモル比がもう少し多い（ $Zn=30$ としてAlモル比が10くらい、つまり図には描かれていない）ところで、高い活性が得られているとされていた。なお、色の濃淡は転化率の大小を示し、色が濃いほど転化率が大きくなっている。図5の右の指標参照。図5に示す結果が何故得られたかについては、正確なことは分かっていないが、おそらく、反応中に銅の表面積を広く保つ作用が現れた結果だと思われる。

#### 【0022】

##### 【発明の効果】

本発明の触媒活性装置によれば触媒活性評価の効率を大幅に向上できる。これにより、触媒開発期間の短縮化、新規触媒の開発が可能となる。

また、本発明の触媒活性評価装置を用いるためには従来の装置の構成を全て新しいもので置き換えることは必ずしも必要ではなく、反応容器入口ガス制御部ならびに反応生成物検出部には従来のものを用いることも可能であり、従来装置の一部分を置き換えることにより触媒開発の効率を大幅に向上することが可能となる。

#### 【0023】

本発明によれば、多数の触媒を単一の反応容器中に設置しているので該多数の触媒をほぼ同一の反応条件に保て、また反応容器中の温度、圧力及びガス流量をそれぞれ独立に制御可能となっているので、それらを実施の触媒使用条件に設定することが可能である。また、触媒反応出口ガス制御部のガス流速制御器によって各触媒サンプルから該ラインを介して導出される反応生成ガスのガス流速を一定に保つことができ、かつ切替部によって多数のラインのうち一つのラインだけを順次生成物検出部へ導通させる。したがって、同一触媒反応条件化にある多数の触媒からの触媒反応ガス中の反応生成物を順次精度良く検出することができる

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の触媒活性評価装置の一実施態様である。

【図 2】 実施例 1 における各触媒層の W/F を模式的に示す。

【図 3】 実施例 1 における標準触媒試験結果を模式的に示す。

【図 4】 実施例 1 における銅 - マンガン複合酸化物の組成が活性に及ぼす影響を示す。

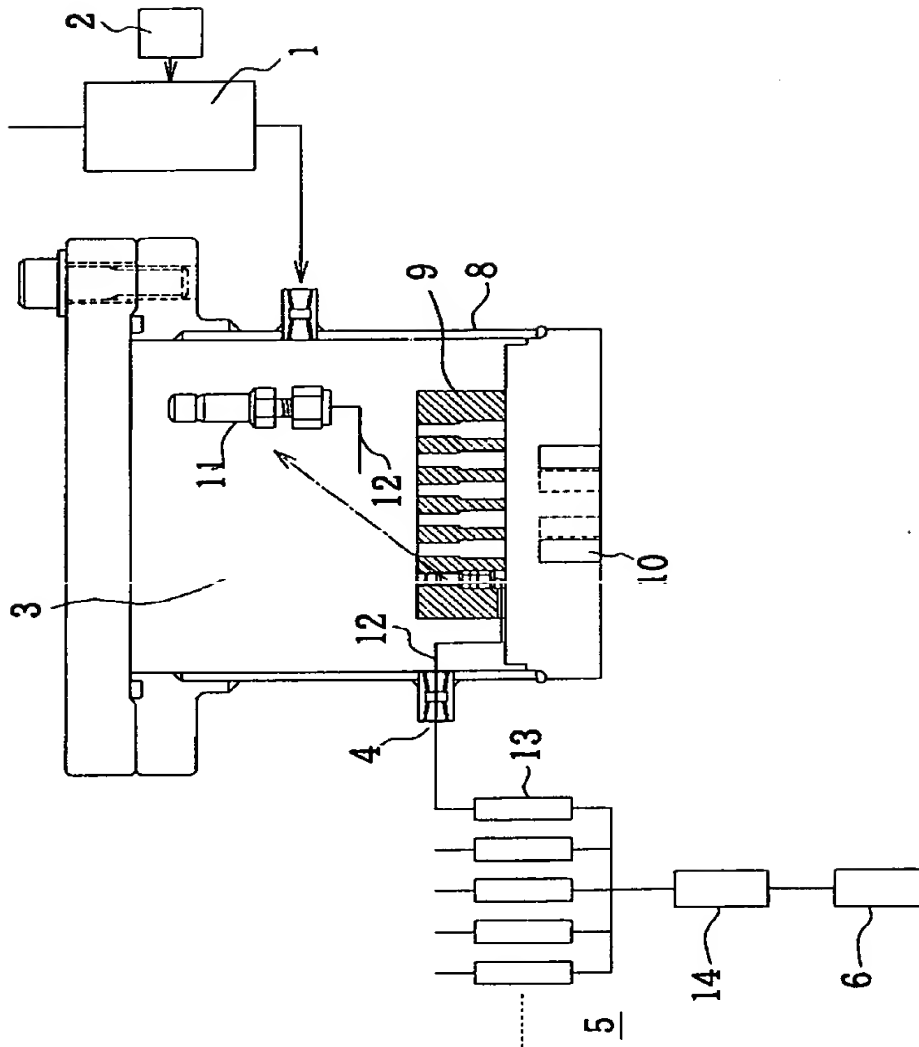
【図 5】 実施例 2 における銅 - 亜鉛 - アルミニウム複合酸化物の組成が触媒活性に及ぼす影響を示す。

【符号の説明】

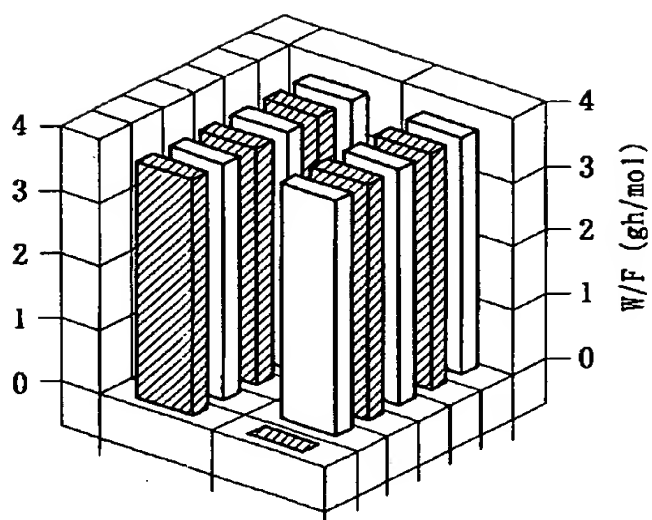
1 . . . 反応ガス導入部、 2 . . . 反応容器入口ガス制御部、 3 . . . 反応容器、 4 . . . 触媒反応ガス導出部、 5 . . . 反応容器出口ガス制御部、 6 . . . 触媒反応生成物検出部、 8 . . . 耐圧式ステンレス製容器本体、 9 . . . 均熱ブロック、 10 . . . ヒータ、 11 . . . セル、 12 . . . 導出ライン、 13 . . . キャピラリー部、 14 . . . 切替部（バルブアレイ切替機構）

【書類名】 図面

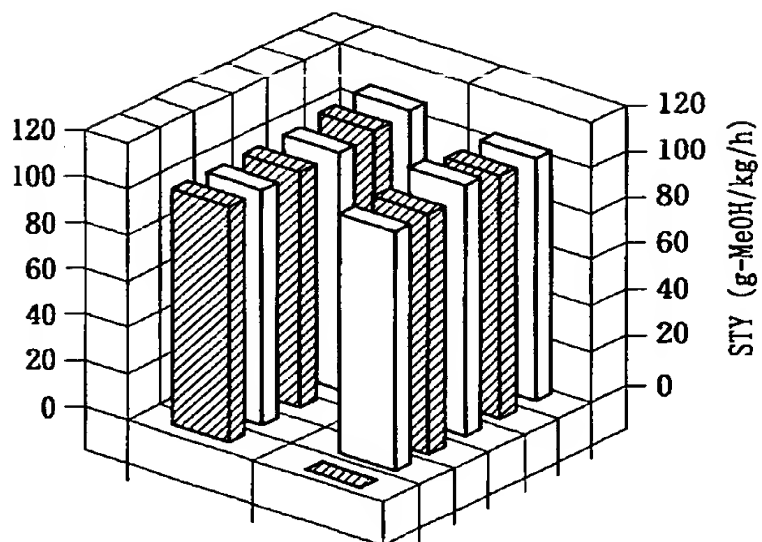
【図 1】



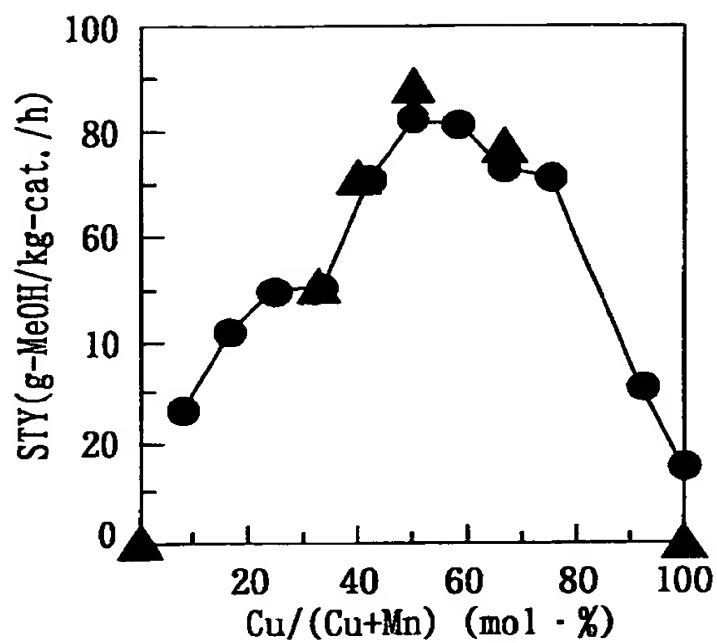
【図 2】



【図 3】



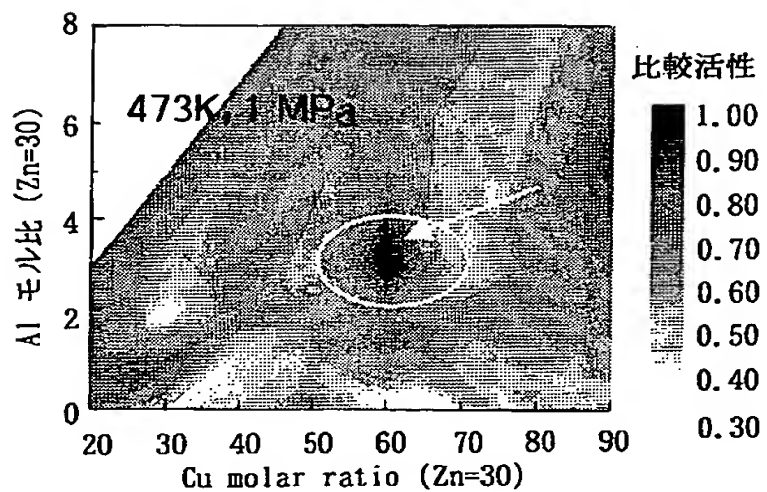
【図 4】



銅-マンガン複合酸化物の組成が  
触媒活性に及ぼす影響



【図 5】



銅-亜鉛-アルミニウム酸化物の  
組成が触媒活性に及ぼす影響

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 実際のプロセスで使用されるのと同じ条件(温度、圧力、ガス流速)で複数の触媒の反応活性を同時に評価し触媒活性を効率良く測定することを可能とする。

【解決手段】 反応容器は、圧力調節可能な耐圧式で、かつ多数の触媒サンプルを内部に設置するステンレス製容器本体と、触媒の温度を均一に加熱する加熱部からなり、反応ガスは各触媒サンプルを通される間に触媒反応を受けるようにされ、該触媒反応ガス導出部は各触媒サンプルから触媒反応ガスをそれぞれ導出するラインからなり、該反応出口ガス制御部は各触媒サンプルから該ラインを介して導出される反応生成ガスのガス流速を一定に保つガス流速制御器と多数のラインのうち一つのラインだけを生成物検出部へ導通させる切替部よりなる触媒活性評価装置。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-188728
受付番号	50000786370
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 6月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	391012394
【住所又は居所】	宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
【氏名又は名称】	東北大学長

【代理人】

申請人

【識別番号】	100059258
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関3-2-4 霞山ビル7階
【氏名又は名称】	杉村 暁秀

【選任した代理人】

【識別番号】	100072051
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関3-2-4 霞山ビル7階
【氏名又は名称】	杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】	100098383
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビル ディング7階 杉村萬國特許事務所内
【氏名又は名称】	杉村 純子

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [391012394]

1. 変更年月日 1991年 1月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号

氏 名 東北大学長